

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 756 176

21 N° d'enregistrement national : 96 14484

51 Int Cl⁸ : A 61 K 7/48, A 61 K 7/02, 7/027, 7/031, 7/032, 7/42

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.11.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.05.98 Bulletin 98/22.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : ARNAUD PASCAL et BEAUMARD
SOPHIE.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : L'OREAL.

54 COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN COMPOSE FLUORE ET PRESENTANT UN CONFORT
AMELIORE.

57 L'invention a trait à une composition cosmétique com-
prenant au moins un composé volatil, au moins une cire,
au moins un corps gras liquide non volatil, et comprenant
au moins un composé fluoré.

La composition obtenue présente de bonnes propriétés
de glissant, de non tiraillement, de douceur et/ou de
confort.

FR 2 756 176 - A1

La présente invention a pour objet une composition notamment cosmétique pouvant se présenter sous forme d'un stick ou d'une pâte souple, et susceptible d'être utilisée pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des semi-muqueuses et/ou des muqueuses, et en particulier des lèvres du visage.

5

Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques telles que les rouges à lèvres et les fonds de teint, comprennent généralement des corps gras tels que des huiles, des composés pâteux et des cires, ainsi qu'une phase particulière généralement composée de charges et de pigments.

10 Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les muqueuses ou les semi-muqueuses, présentent l'inconvénient de transférer. On entend par là que la composition est susceptible de se déposer, au moins en partie, sur certains supports avec lesquels elle est mise en contact, tels que, par exemple, un verre, une tasse, un vêtement ou la peau.

15 En se déposant, ladite composition laisse une trace sur ledit support. Il s'en suit donc une persistance médiocre de la composition sur la peau ou les muqueuses, nécessitant de renouveler régulièrement son application. Par ailleurs, l'apparition de traces inacceptables sur certains vêtements et notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

20 Un autre inconvénient de ces compositions réside dans le problème de migration. On a en effet constaté que certaines compositions, avaient tendance à se propager à l'intérieur des ridules et/ou des rides de la peau, dans le cas des fonds de teint; dans les ridules qui entourent les lèvres, dans le cas des rouges à lèvres; dans les plis de la paupière, dans le cas des fards à paupières. On a également

25 constaté, dans le cas notamment des fards à paupières, l'apparition de stries dans le maquillage, générées par les mouvements des paupières.

Tous ces phénomènes engendrent un effet inesthétique que l'on souhaite bien évidemment éviter.

30 Depuis plusieurs années, de nombreux cosméticiens se sont intéressés aux compositions cosmétiques, notamment de rouge à lèvres ou de fond de teint 'sans transfert'. Ainsi, il a été envisagé, dans la demande de brevet JP-A-61-65809, des compositions de rouge à lèvres 'sans transfert' contenant de 1 à 70% en poids de résine liquide de silicone à motifs répétitifs silicates (ou à réseau tridimensionnel)

35 comportant des chaînes pendantes alkylées de 1 à 6 atomes de carbone ou phénylées, de 10 à 98% en poids d'une huile de silicone volatile cyclique et des charges pulvérulentes. Ces compositions présentent toutefois l'inconvénient d'être liquides et donc peu commodes à utiliser, ou tout au moins loin du concept classique d'un rouge à lèvres en bâton, limitant ainsi le nombre de femmes susceptibles

40 d'utiliser ce type de rouge à lèvres. De plus, le film obtenu sur les lèvres après évaporation de l'huile de silicone présente l'inconvénient de devenir inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement).

Plus récemment, il a été envisagé dans la demande de brevet EP-A-602905 des rouges à lèvres 'sans transfert' contenant une silicone volatile, cyclique ou linéaire, et une résine de silicone comportant une chaîne estérifiée pendante ayant au moins 12 atomes de carbone. Le film de rouge à lèvres présente notamment l'inconvénient de manquer de confort à l'application, en particulier d'être trop sec.

D'une manière générale, on sait maintenant que, si l'association d'huiles volatiles avec certains composés notamment siliconés permet d'obtenir un résultat 'sans transfert' satisfaisant, elle présente néanmoins l'inconvénient de conduire, après évaporation des volatils, à un film dont le confort n'est pas optimal, notamment parce qu'il n'est pas possible d'ajouter d'huiles autres que siliconées dans ces compositions tout en conservant une qualité de 'sans transfert' correcte. En effet, les huiles hydrocarbonées, qui sont connues pour apporter notamment du confort à une composition cosmétique, ont comme inconvénient d'augmenter le transfert d'une telle composition.

Or, à la suite d'études approfondies, la demanderesse a mis en évidence que, de manière inattendue et surprenante, il était possible de préparer une composition cosmétique dite 'sans transfert' permettant en particulier l'obtention d'un film ne transférant pas, ne migrant pas, et présentant des propriétés cosmétiques améliorées par rapport à celles des produits 'sans transfert' de l'art antérieur notamment des propriétés de glissant, de non tiraillement, de douceur et de confort.

Un objet de la présente invention est donc une composition cosmétique comprenant, dans une phase grasse, au moins un composé volatil, au moins une cire, et au moins un corps gras liquide non volatil, caractérisée par le fait que :

- la phase grasse comprend au moins un composé fluoré et
- le(s) corps gras liquide(s) non volatil(s) et/ou la/les cire(s) sont choisis de manière à vérifier la relation suivante :

$$0 \leq \Delta\delta \leq 5$$

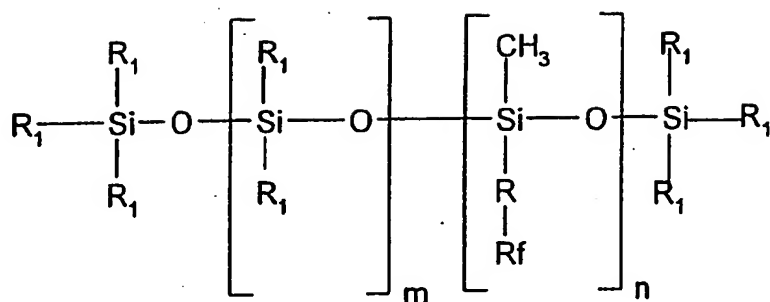
dans laquelle :

$$\Delta\delta = [4 \times (\delta D \text{ cires} - \delta D \text{ huiles})^2 + (\delta P \text{ cires} - \delta P \text{ huiles})^2 + (\delta H \text{ cires} - \delta H \text{ huiles})^2]^{1/2}$$

Un autre objet de l'invention est l'utilisation, dans une composition cosmétique sans transfert comprenant, dans une phase grasse, au moins un composé fluoré, d'au moins un composé volatil, d'au moins une cire, et d'au moins un corps gras liquide non volatil, ledit corps gras liquide non volatil et/ou ladite cire étant choisis de manière à vérifier la relation suivante : $0 \leq \Delta\delta \leq 5$, afin d'obtenir une composition présentant de bonnes propriétés de glissant, de non tiraillement, de douceur et/ou de confort.

Par 'composition sans transfert', on entend notamment dans la présente description une composition qui ne transfère pas ou peu, c'est-à-dire qui ne se dépose

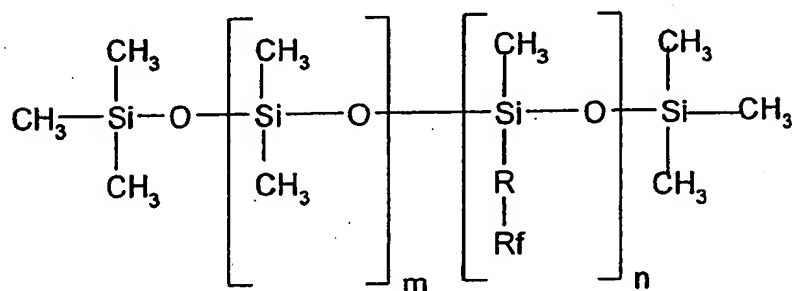
- pas et/ou ne tache pas et/ou n'adhère pas sur un support avec lequel elle est mise directement en contact. Notamment sont considérées comme 'non transfert' dans le cadre de la présente invention, une composition de type fond de teint ou crème teintée qui ne tache pas un col de chemise (donc notamment résistante au frottement généré par le mouvement du visage et du cou), ainsi qu'une composition de type rouge à lèvres qui ne tache pas un support tel qu'un verre, une tasse ou de la peau (donc résistante à la pression générée par l'application des lèvres sur ledit support).
- 5
- 10 La composition obtenue dans le cadre de la présente invention présente une tenue mécanique, notamment au frottement et/ou à la pression, donc une résistance au frottement, adéquate, et est jugée comme très confortable à l'application et tout au long de la journée.
- 15 La composition selon l'invention trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine du soin et/ou du maquillage de la peau, des muqueuses, des semi-muqueuses et des phanères.
On entend notamment par muqueuse, la partie interne de la paupière inférieure; parmi les semi-muqueuses, on entend plus particulièrement les lèvres du visage;
- 20 par phanères, on entend les cils, sourcils, cheveux et ongles.
Ainsi, l'invention trouve une application toute particulière dans le domaine des produits de maquillage des lèvres du visage, mais aussi des produits de soin des lèvres ainsi que dans le domaine des produits de maquillage et de soin de la peau tels que les fonds de teint, les autobronzants ou les produits solaires.
- 25 La composition selon l'invention comprend donc au moins un composé fluoré, qui peut être un composé volatil, un corps gras liquide non volatil, une cire fluorée, ou un mélange de ces composés.
Dans un mode de réalisation préféré, le composé fluoré se présente sous forme
- 30 d'un corps gras liquide non volatil.
- Le composé fluoré présent dans la composition selon l'invention peut notamment être choisi parmi les composés fluorosiliconés, les polyéthers fluorés et/ou les alcanes fluorés.
- 35 Parmi les composés fluorosiliconés, on peut citer ceux de formule (I) suivante:



dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- Rf représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- R₁ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C1-C20, un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

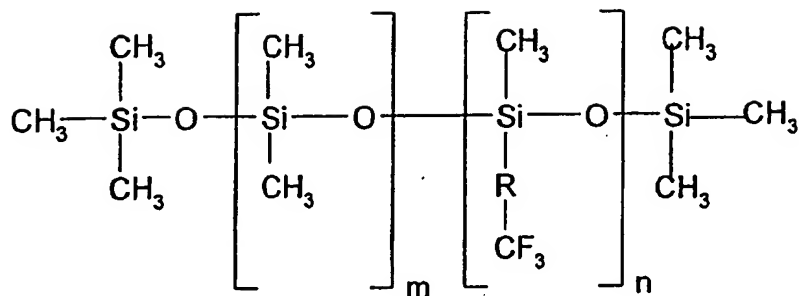
De préférence, ledit composé fluorosiliconé peut être représenté par la formule suivante (II) :



dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- Rf représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

Dans un mode de réalisation encore plus préféré, le composé fluorosiliconé utilisé dans le cadre de l'invention a la formule suivante (III) :



5 avec

- R représentant un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle
- m étant compris entre 0 et 80, et
- n étant compris entre 1 et 30.

10 De tels composés sont notamment ceux commercialisés par Shin Etsu sous les dénominations 'X22-819', 'X22-820', 'X22-821' et 'X22-822' ou encore 'FL-100'.

Parmi les polyéthers fluorés, on peut notamment citer ceux de formule (IV) suivante :

15



dans laquelle :

- R_3 à R_6 représentent, de manière indépendante l'un de l'autre, un radical monovalent choisi parmi -F, $-(\text{CF}_2)_n - \text{CF}_3$, et $-\text{O} - (\text{CF}_2)_n - \text{CF}_3$,
- R_7 représente un radical monovalent choisi parmi -F et $-(\text{CF}_2)_n - \text{CF}_3$,
- avec n compris entre 0 et 4 inclus,
- p étant compris entre 0 et 600, q étant compris entre 0 et 860, r étant compris entre 0 et 1500, et p, q et r étant des entiers choisis de manière à ce que la
- 25 masse moléculaire en poids du composé soit comprise entre 500 et 100000, de préférence entre 500 et 10000.

De tels composés sont notamment décrits dans le brevet EP196904 dont le contenu est incorporé à la présente demande par référence.

30 Parmi les produits commerciaux, on peut citer les FOMBLINS de la société MONTEFLUOS, et les DEMNUM S de la société DAIKIN Industries.

35 Parmi les alcanes fluorés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les perfluoroalcanes et les fluoroalcanes en C2-C50, et notamment ceux en C5-C30, tels que la perfluorodécane, le perfluoroadamantane et le bromoperfluorooctyle.

Parmi les cires fluorées, on peut citer les cires hydrocarbonées fluorées.

Parmi les volatils fluorés, on peut citer le perfluorométhylcyclopentane.

- 5 Le composé fluoré peut être présent dans la composition à raison de 0,1 à 40% en poids, de préférence 3 à 30% en poids.

10 La composition selon l'invention comprend au moins un composé volatil à température ambiante (20-25°C), qui peut donc être fluoré ou non. Par composé volatil, on entend dans la présente description, tout composé susceptible de s'évaporer au contact de la peau.

De préférence, on utilise des huiles volatiles dont le point éclair est suffisamment élevé pour permettre l'utilisation de ces huiles en formulation, et suffisamment bas pour obtenir l'effet évanescent souhaité. On emploie de préférence des huiles
15 volatiles dont le point éclair est de l'ordre de 40-100°C.

Ces composés volatils peuvent être choisis en particulier parmi les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles siliconées, cycliques ou linéaires, seules ou en mélange.

- Parmi les huiles siliconées volatiles, on peut citer, seules ou en mélange,
20 - les silicones volatiles cycliques ayant de 3 à 8 atomes de silicium et de préférence de 4 à 6. Il s'agit par exemple de la cyclotétradiméthylsiloxane, de la cyclopentadiméthylsiloxane ou de la cyclohexadiméthylsiloxane,
- les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tels que la SILICONE FZ 3109 vendue par la société UNION CARBIDE, qui est un cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyl-octylsiloxane,
25 - les silicones volatiles linéaires ayant de 2 à 9 atomes de silicium. Il s'agit par exemple de l'hexaméthyl-disiloxane ou un PDMS de faible viscosité (1 cSt). On peut encore citer les alkyl-trisiloxanes tels que l'hexylheptaméthyl-trisiloxane ou l'octylheptaméthyl-trisiloxane.

- 30 Parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, on peut citer les isoparaffines. et notamment l'isododécane

La composition selon l'invention peut comprendre 8 à 99% en poids, de préférence 15 à 85% en poids et plus préférentiellement 30 à 70% en poids, de composés volatils, par rapport au poids total de la composition.

- 35 La composition comprend également au moins une cire qui peut être fluorée ou non, ou un mélange de différentes cires, de manière à aider à assurer notamment la résistance mécanique de la composition, lorsqu'elle se présente sous la forme d'un stick. Lorsqu'elle se présente sous la forme d'une pâte souple ou d'un produit
40 coulé, la composition selon l'invention peut comprendre une quantité moins importante de cire.

On peut employer toute cire connue dans l'art antérieur parmi lesquelles, seules ou en mélange, on peut citer les cires animales, végétales, minérales et synthéti-

ques telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de montan; la cire d'abeilles, la lanoline et ses dérivés; les cires de Candellila, d'Ouricury, de Carnauba, du Japon, le beurre de cacao, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les ozokérites, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C; les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; les cires de silicone et notamment les cires alkylsiliconées.

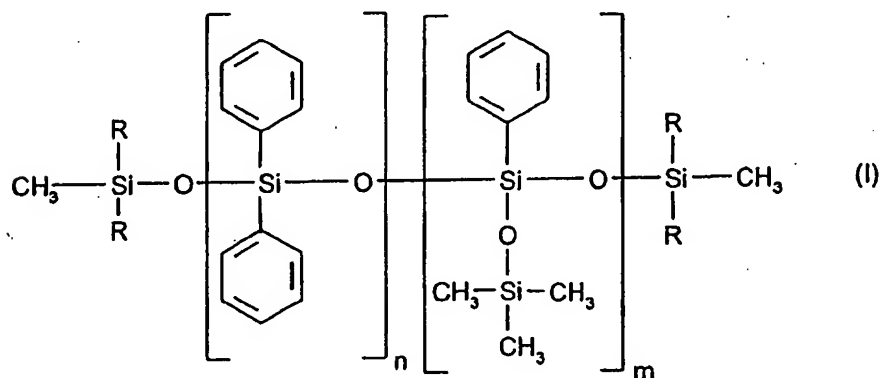
De préférence, les cires entrant dans la composition peuvent présenter un point de fusion supérieur à 45°C environ, et en particulier supérieur à 55°C, et/ou un indice de pénétration de l'aiguille à 25°C de préférence compris entre 3 et 40.

De préférence, la composition comprend 0,5 à 30% en poids de cire, notamment 5 à 20% en poids.

La composition comprend par ailleurs au moins un corps gras liquide non volatil, qui peut être fluoré ou non. Par corps gras liquide, on entend un composé ayant un point de fusion inférieur à environ 30-35°C, par opposition aux corps gras solides, tels que les cires, qui ont un point de fusion supérieur à environ 50°C.

Parmi les corps gras liquides envisageables, on peut citer tout corps gras liquide non volatil connu de l'homme du métier pour l'application envisagée. On peut notamment citer les huiles d'origine végétale, minérale, animale, synthétique et/ou siliconée.

Parmi les huiles siliconées, on peut citer les huiles de silicone phénylées, notamment de type polyphénylméthylsiloxane ou phényltriméthicone, et en particulier les huiles répondant à la formule suivante :



dans laquelle

- 30 . R est un radical alkyle en C1-C30, un radical aryle ou un radical aralkyle,
- . n est un nombre entier compris entre 0 et 100,
- . m est un nombre entier compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme m+n est comprise entre 1 et 100.

On peut encore citer les polyalkyl(C₁-C₂₀) siloxanes et notamment ceux à groupements terminaux triméthylsilyle, parmi lesquels on peut citer les polydiméthylsi-

loxanes linéaires et les alkylméthylpolysiloxanes; les alkyldiméthicones; les silicones modifiées par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines.

5

Parmi les huiles hydrocarbonées d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse, on peut citer les huiles formées par des esters d'acide gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge; l'huile de paraffine, de vaseline, le perhydrosqualène, l'huile d'arachide, d'amande douce, de macadamia, de pépins de raisin, de colza, de coprah, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, d'abricot, de sésame, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; les huiles de poisson; le tricaprocaprylate de glycérol; des esters d'acides gras; des alcools; des acétylglycérides; des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools; des triglycérides d'acides gras; des glycérides; les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple l'huile de Purcellin ou l'huile de germes de blé; leurs mélanges.

20

Dans un mode de réalisation préféré, les huiles présentes dans la composition sont majoritairement hydrocarbonées.

25

De préférence, la composition selon l'invention peut comprendre 1 à 40% en poids de corps gras liquide non volatil, notamment 5 à 30% en poids.

30

Parmi les autres corps gras susceptibles d'être présents dans la composition, on peut citer les gommes de silicone ainsi que les corps gras pâteux d'origine végétale, minérale, animale, synthétique et/ou siliconée. Ces corps gras peuvent en particulier être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés souhaitées, par exemple en consistance ou en texture. Ces corps gras peuvent être aussi bien hydrocarbonés que siliconés, ce qui permet d'adapter les propriétés du film notamment en ce qui concerne le confort sur les lèvres ou la peau des êtres humains.

35

Le(s) corps gras liquide(s) non volatil(s) non fluoré(s) et/ou la/les cire(s) non fluorée(s) sont choisis de manière à vérifier la relation suivante :

$$0 \leq \Delta\delta \leq 5$$

40

et de préférence

$$\Delta\delta \leq 4$$

La distance $\Delta\delta$ représente la distance dans l'espace de Hansen, entre le point représentatif de la cire, ou du mélange de cires, et le point représentatif du corps gras liquide non volatil, ou du mélange de corps gras liquides non volatils.

- 5 Les composés volatils, les corps gras liquides non volatils fluorés et les cires fluorées ne sont pas prises en compte lors du calcul de la distance $\Delta\delta$.

La distance $\Delta\delta$ peut être calculée de la manière suivante :

10
$$\Delta\delta = [4 \times (\delta D \text{ cires} - \delta D \text{ huiles})^2 + (\delta P \text{ cires} - \delta P \text{ huiles})^2 + (\delta H \text{ cires} - \delta H \text{ huiles})^2]^{1/2}$$

La définition des corps gras dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

15

Selon cet espace de Hansen :

- δD caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;
- 20 - δP caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ;
- δH caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

Les paramètres δP , δH et δD sont généralement exprimés en $(J/cm^3)^{1/2}$.

25

Dans la composition selon l'invention, on peut utiliser n'importe quel corps gras ou mélange de corps satisfaisant aux relations ci-dessus.

Dans ce cas, les paramètres de solubilité du mélange sont déterminés à partir de ceux des corps gras pris séparément, selon les relations suivantes :

30

$$\delta_{D\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{Di} ; \quad \delta_{P\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{Pi} \quad \text{et} \quad \delta_{H\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{Hi}$$

où x_i représente la fraction volumique du corps gras i dans le mélange.

35

Il est à la portée de l'homme du métier de déterminer les quantités de chaque corps gras pour obtenir un mélange de corps gras satisfaisant aux relations ci-dessus.

40

La composition peut comprendre également une phase particulière, qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Par charges, il

faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière.

5

Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 15% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 3 à 12% en poids. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le noir de carbone, les outremer (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques, etc.

15

Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0 à 20% en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 1 à 10% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

20

Les charges, qui peuvent être présentes à raison de 0 à 30% en poids, de préférence 1 à 15%, dans la composition, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple).

25

La composition peut comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des épaississants, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants tels que la DHA, des filtres solaires.

30

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un agent actif, parmi lesquels on peut citer les agents actifs contre les micro-organismes, notamment à activité antivirale, antibactérienne ou antifongique; les agents à activité anti-inflammatoire ou immunomodulatrice; les agents antagonistes des neuromédiateurs ou modulant le relargage des neuromédiateurs; les agents modulant la différenciation et/ou la prolifération cellulaire et/ou la pigmentation et/ou régulant la kératinisation; les agents actifs dans le traitement et/ou la prévention des cheilites; les antihistaminiques; les agents cicatrisants.

35

40

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageu-

ses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

- La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un stick ou bâton, sous la forme d'un liquide huileux, éventuellement gélifié, ou encore sous la forme d'une pâte souple dont on peut mesurer la viscosité, ladite viscosité dynamique à 25°C étant généralement comprise entre 3 et 35 Pa.s, mesurée avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile "MS-r4" à la fréquence de 60 Hz.
- De préférence, la composition selon l'invention est anhydre.

- Les compositions selon l'invention trouvent une application notamment dans le domaine du maquillage de la peau, des semi-muqueuses, des muqueuses et/ou des phanères, et se présentent alors par exemple sous la forme d'un rouge à lèvres, d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un mascara ou d'un eye-liner.

- Elles peuvent également se présenter sous forme non colorée, contenant éventuellement des actifs cosmétiques. Elles peuvent alors notamment être utilisées comme base de soin pour les lèvres ou comme base fixante à appliquer sur un rouge à lèvres classique. La base fixante forme alors un film protecteur sur le film de rouge, en limite le transfert et la migration, et permet d'augmenter ainsi sa tenue.

- Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous la forme d'un produit de soin de la peau, des muqueuses, des semi-muqueuses et/ou des phanères, tel qu'un gel, une crème, un baume ou une lotion, d'un produit hygiénique ou pharmaceutique ou encore d'un produit solaire ou autobronzant.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1

On prépare un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante

- | | |
|------------------------------------------|-----------|
| . silicone fluorée (X22819 de Shin Etsu) | 8 g |
| . cire de polyéthylène | 16 g |
| . polyisobutène hydrogéné | 12 g |
| . propionate d'arachidyle | 9,5 g |
| . pigments | 9,5 g |
| . cyclotétrapolysiloxane | qsp 100 g |

- On prépare la composition de manière usuelle, en chauffant la cire, le polyisobutène et le propionate d'arachidyle à 95°C et en les mélangeant. On ajoute ensuite la silicone fluorée et les pigments puis, à 60°C, l'huile volatile siliconée.

On mélange le tout à l'aide d'une turbine Moritz à la vitesse de 3000 tr/min. On peut alors couler le mélange homogène obtenu à 85°C dans des moules adéquats.

On obtient après refroidissement, un bâton de rouge à lèvres de texture agréable, qui s'applique uniformément sur les lèvres et dont le film est très confortable, tout en ne laissant pas de traces sur des supports extérieurs après évaporation de l'huile volatile (quelques minutes).

Ceci est d'autant plus remarquable que la composition comprend une quantité importante d'huile hydrocarbonée, peu favorable au 'sans transfert'.

10

On applique cette composition sur la partie gauche des lèvres de plusieurs personnes.

Pour comparaison, on applique sur la partie droite desdites lèvres, un rouge à lèvres 'sans transfert' de l'art antérieur (Colour Endure de l'Oréal).

On laisse sécher les rouges à lèvres à température ambiante pendant 10 minutes, puis on applique la totalité des lèvres sur une feuille de papier.

On constate sur la totalité des feuilles de papier une trace de rouge à lèvres très faible, à peine perceptible, aussi bien pour la composition de l'invention que pour la composition de l'art antérieur.

20

La valeur $\Delta\delta$ (cire de polyéthylène et polyisobutène hydrogéné) est de 1,62.

Exemple 2

On prépare un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante

25	. silicone fluorée (X22820 de Shin Etsu)	8 g
	. cire de polyéthylène	16 g
	. squalane	12 g
	. propionate d'arachidyle	9,5 g
30	. pigments	9,5 g
	. cyclotétrapolysiloxane	qsp 100 g

On prépare la composition selon l'exemple 1.

On obtient un bâton de rouge à lèvres présentant à la fois des propriétés de 'sans transfert' remarquables et permettant l'obtention d'un film confortable.

35

La valeur $\Delta\delta$ (cire de polyéthylène et squalane) est de 1,17.

Exemple 3

40

On prépare un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante

	. silicone fluorée (X22819 de Shin Etsu)	16 g
	. cire de polyéthylène	16 g

. polyisobutène hydrogéné	4 g
. propionate d'arachidyle	9,5 g
. pigments	9,5 g
. cyclotétrapolysiloxane	qsp 100 g

5

On prépare la composition selon l'exemple 1.

La valeur $\Delta\delta$ (cire de polyéthylène et polyisobutène hydrogéné) est de 1,62.

10 On obtient un bâton de rouge à lèvres présentant à la fois des propriétés de 'sans transfert' remarquables et permettant l'obtention d'un film confortable.

REVENDECATIONS

- 5 1. Composition cosmétique comprenant, dans une phase grasse, au moins un composé volatil, au moins une cire, et au moins un corps gras liquide non volatil, caractérisée par le fait que :
- la phase grasse comprend au moins un composé fluoré et
 - le(s) corps gras liquide(s) non volatil(s) et/ou la/les cire(s) sont choisis de manière à vérifier la relation suivante :
- 10

$$0 \leq \Delta\delta \leq 5$$

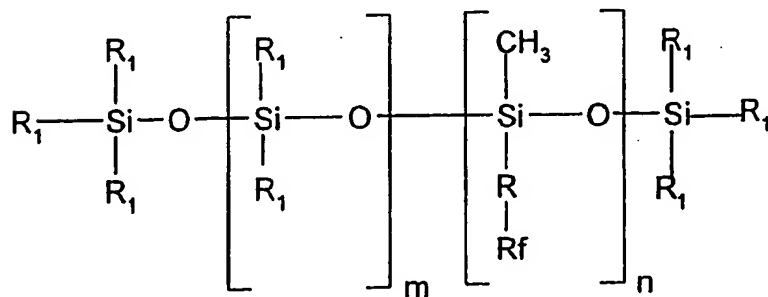
dans laquelle :

15

$$\Delta\delta = [4x(\delta D \text{ cires} - \delta D \text{ huiles})^2 + (\delta P \text{ cires} - \delta P \text{ huiles})^2 + (\delta H \text{ cires} - \delta H \text{ huiles})^2]^{1/2}$$

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle est sans transfert.
- 20 3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les composés volatils, les corps gras liquides non volatils, les cires, et leurs mélange.
- 25 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré se présente sous forme d'un corps gras liquide non volatil.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les composés fluorosiliconés, les polyéthers fluorés et/ou les alcanes fluorés.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est de formule (I) :

35

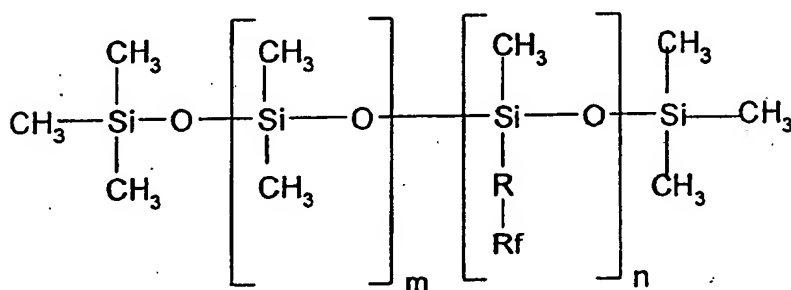


dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- R_f représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- R₁ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C1-C20, un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

10

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est de formule (II):



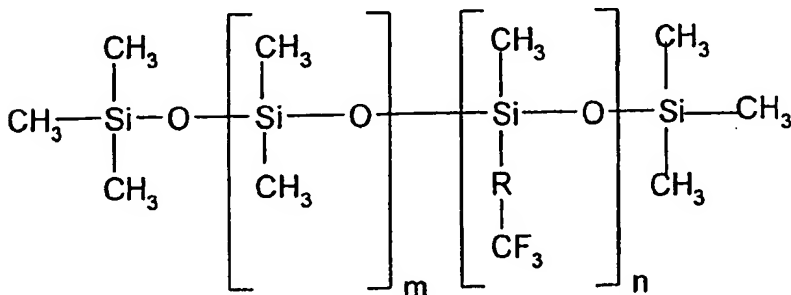
15

dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- R_f représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

25

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est de formule (III) :



30

avec

- R représentant un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle
- m étant compris entre 0 et 80, et
- n étant compris entre 1 et 30.

5

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé fluoré est de formule (IV) suivante :



10

dans laquelle :

- R_3 à R_6 représentent, de manière indépendante l'un de l'autre, un radical monovalent choisi parmi -F, $-(CF_2)_n-CF_3$, et $-O-(CF_2)_n-CF_3$,
- R_7 représente un radical monovalent choisi parmi -F et $-(CF_2)_n-CF_3$,
- avec n compris entre 0 et 4 inclus,
- p étant compris entre 0 et 600, q étant compris entre 0 et 860, r étant compris entre 0 et 1500, et p, q et r étant des entiers choisis de manière à ce que la masse moléculaire en poids du composé soit comprise entre 500 et 100000, de préférence entre 500 et 10000.

20

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les perfluoroalcanes et les fluoroalcanes en C2-C50, et notamment ceux en C5-C30, tels que la perfluorodécaline, le perfluoroadamantane et le bromoperfluorooctyle.

25

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les cires hydrocarbonées fluorées.

30

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé fluoré est présent dans la composition à raison de 0,1 à 40% en poids, de préférence 3 à 30% en poids.

35

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé volatil est choisi parmi les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles siliconées, cycliques ou linéaires, seules ou en mélange.

40

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la cire est choisie parmi, seule ou en mélange, les cires animales, végétales, minérales et synthétiques, telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de montan; la cire d'abeilles, la lanoline et ses dérivés; les cires de Candellila, d'Ouricury, de Carnauba, du Japon, le beurre de cacao, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les ozokérites, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C; les

cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; les cires de silicone et notamment les cires alkylsiliconées.

5 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre au moins une huile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées et/ou les huiles non volatiles siliconées phénylées.

10 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les huiles non volatiles présentes dans la composition sont majoritairement hydrocarbonées.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle $\Delta\delta \leq 4$.

15 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une phase particulaire, qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges.

20 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle se présentant sous la forme d'un stick ou bâton, sous la forme d'un liquide huileux, éventuellement gélifié, sous la forme d'une pâte souple de viscosité dynamique à 25°C comprise entre 3 et 35 Pa.s.

25 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau, des muqueuses, des semi-muqueuses et des phanères.

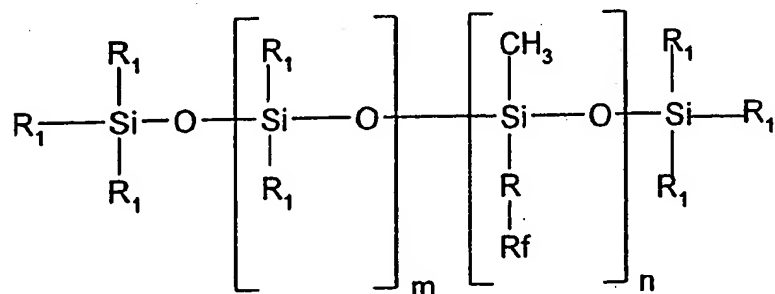
30 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un rouge à lèvres, d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un mascara, d'un eye-liner, d'une base de soin pour les lèvres, d'une base fixante à appliquer sur un rouge à lèvres classique, d'un produit de soin, d'un produit hygiénique ou pharmaceutique, d'un produit solaire ou autobronzant.

35 22. Utilisation, dans une composition cosmétique sans transfert comprenant, dans une phase grasse, au moins un composé fluoré, d'au moins un composé volatil, d'au moins une cire, et d'au moins un corps gras liquide non volatil, ledit corps gras liquide non volatil et/ou ladite cire étant choisis de manière à vérifier la relation suivante : $0 \leq \Delta\delta \leq 5$, afin d'obtenir une composition présentant de bonnes propriétés de glissant, de non tiraillement, de douceur et/ou de confort.

40 23. Utilisation selon la revendication 22, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les composés volatils, les corps gras liquides non volatils, les cires, et leurs mélange.

24. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 23, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les composés fluorosiliconés, les polyéthers fluorés et/ou les alcanes fluorés.

- 5 25. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle le composé fluoré est de formule (I) :

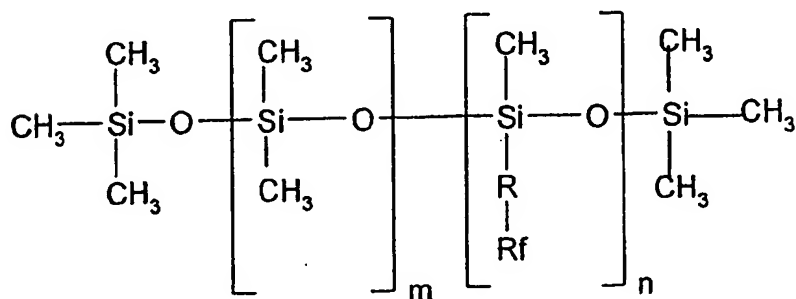


10 dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- R_f représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle,
- 15 ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- R₁ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C1-C20, un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

20

26. Utilisation selon la revendication 25, dans laquelle le composé fluoré est de formule (II):



25

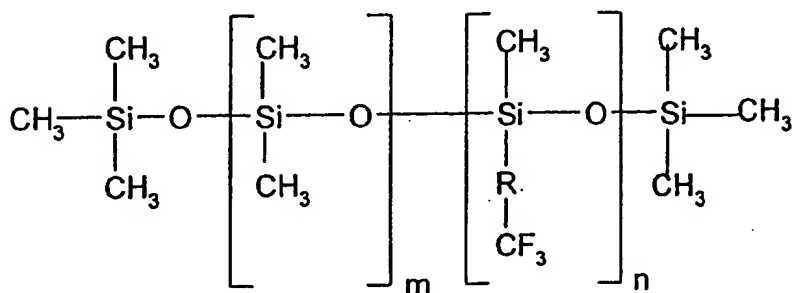
dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle
- 30 ou butyle,

- R_f représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone,
- m est compris entre 0-150, de préférence entre 20 et 100, et
- n est compris entre 1-300, de préférence entre 1 et 100.

5

27. Utilisation selon la revendication 26, dans laquelle le composé fluoré est de formule (III) :



10

avec

- R représentant un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle
- m étant compris entre 0 et 80, et
- n étant compris entre 1 et 30.

15

28. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle le composé fluoré est de formule (IV) suivante :



20

dans laquelle :

- R₃ à R₆ représentent, de manière indépendante l'un de l'autre, un radical monovalent choisi parmi -F, -(CF₂)_n-CF₃, et -O-(CF₂)_n-CF₃,
- R₇ représente un radical monovalent choisi parmi -F et -(CF₂)_n-CF₃,

25

- avec n compris entre 0 et 4 inclus,
- p étant compris entre 0 et 600, q étant compris entre 0 et 860, r étant compris entre 0 et 1500, et p, q et r étant des entiers choisis de manière à ce que la masse moléculaire en poids du composé soit comprise entre 500 et 100000, de préférence entre 500 et 10000.

30

29. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les perfluoroalcanes et les fluoroalcanes en C₂-C₅₀, et notamment ceux en C₅-C₃₀, tels que la perfluorodécaline, le perfluoroadamantane et le bromoperfluorooctyle.

35

30. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 23, dans laquelle le composé fluoré est choisi parmi les cires hydrocarbonées fluorées.

31. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 30, dans laquelle le composé fluoré est présent dans la composition à raison de 0,1 à 40% en poids, de préférence 3 à 30% en poids.
- 5 32. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 31, dans laquelle la composition comprend en outre au moins une huile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées et/ou les huiles non volatiles siliconées phénylées.
- 10 33. Utilisation selon la revendication 32, dans laquelle les huiles non volatiles présentes dans la composition sont majoritairement hydrocarbonées.
34. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 33, dans laquelle $\Delta\delta \leq 4$.
- 15 35. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 34, dans laquelle la composition se présente sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau, des muqueuses, des semi-muqueuses et des phanères.
- 20 36. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 35, dans laquelle la composition se présente sous la forme d'un rouge à lèvres, d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un mascara, d'un eye-liner, d'une base de soin pour les lèvres, d'une base fixante à appliquer sur un rouge à lèvres classique, d'un produit de soin, d'un produit hygiénique ou pharmaceutique, d'un produit solaire ou auto-bronzant.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2756176

N° d'enregistrement
national

FA 537152
FR 9614484

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 661 042 A (SHISEIDO COMPANY) * le document en entier * ---	1,5-8, 12-22, 24-27, 31-36
E	WO 97 16157 A (REVLON CONSUMER PRODUCTS CORPORATION) * le document en entier * ---	1-36
E	WO 96 40044 A (PROCTER & GAMBLE) * le document en entier * ---	1-36
A	WO 94 27568 A (L'OREAL) * exemple 12 * ---	1-36
A	EP 0 590 192 A (TOSHIBA SILICONE CO) * le document en entier * ---	1-36
A	EP 0 657 486 A (KAO CORPORATION) * le document en entier * ---	1-36
A,D	EP 0 602 905 A (REVLON CONSUMER PRODUCTS CORPORATION) * le document en entier * ---	1-36
A	STN, Serveur de Bases de Données, XP002040202 Karlsruhe, DE, Fichier Chemical Abstracts, vol 124, AN=97278 * résumé * & JP 07 277 927 A (SHISEIDO CO) ---	1-36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 437 (C-1238) & JP 06 135818 A (SHIEIDO CO) * abrégé * -----	1-36
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 Septembre 1997		Fischer, J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 Q1.12 (P04C13)